

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-45236

(43)公開日 平成9年(1997)2月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 J 9/02			H 01 J 9/02	B
G 09 F 9/313		7426-5H	G 09 F 9/313	E
H 01 J 1/30			H 01 J 1/30	B
31/12			31/12	C

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-214021  
 (22)出願日 平成7年(1995)7月31日

(71)出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (72)発明者 神代 和浩  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 渡辺 徳廣

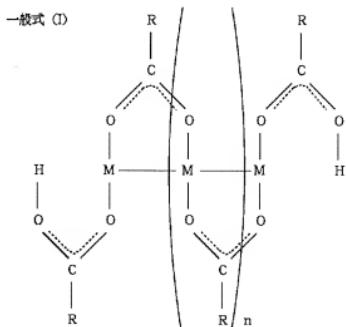
(54)【発明の名称】電子放出素子および画像形成装置の製造方法

## (57)【要約】

【目的】電子放出材料の昇華蒸発および有機金属の結晶化を防いで1回のフォーミング処理で電子放出部を形成できる電子放出素子の製造方法を提供する。

【構成】対向する電極間に電子放出部を有する表面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した後、加熱焼成して電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法。有機金属化合物高分子が、一般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体である。

## 【化1】



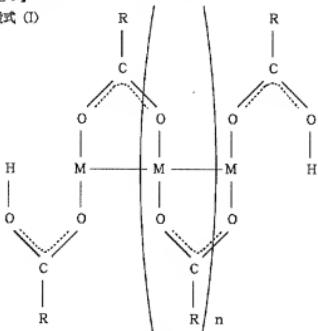
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する電極間に電子放出部を有する表面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した後、加熱焼成して電子放出部を形成することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記有機金属化合物高分子が、下記的一般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

## 【化1】

一般式(1)



(式中、Mは白金族元素の金属、Rはアルキル基またはアリール基、nは整数を示す。)

【請求項3】 前記有機金属化合物高分子が、不飽和結合を有する有機金属化合物を重合反応させて得られる高分子である請求項1または2記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記一般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体において、MがPdである請求項2記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 電子放出素子と画像形成部とを内部に有する外匣と、前記電子放出素子から放出される電子線の前記画像形成部への照射を情報信号に応じて制御する駆動手段とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が請求項1乃至4のいずれかの項に記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子放出素子およびその応用である表示装置、記録装置等にかかわり、特に、表面伝導型電子放出素子の製造方法およびその電子放出素子を用いた画像形成装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子放出素子として熱電子源と冷

陰極電子源の2種類が知られている。冷陰極電子源には電界放出型(以下FEと略す)、金属/絶縁層/金属型(以下MIMと略す)や表面伝導型電子放出素子(以下SCEと略す場合もある)等がある。

【0003】 FE型の例としては、W. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 第8巻、第89頁(1956年)やC.

A. Spindt, "Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 第47巻、第5248頁(1976年)等が知られている。

【0004】 MIM型の例としては、C. A. Mead, "The tunnel-emission amplifier", J. Appl. Phys., 第32巻、第646頁(1961年)等が知られている。

【0005】 SCE型の例としては、M. I. Elinson, "Radio Eng. Electron Phys.", 10、(1965)等がある。

【0006】 SCEは基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記M. I. Elinson等による $\text{SnO}_2$ 薄膜を用いたもの、 $\text{Au}$ 薄膜によるもの[G. Dittmer, "Thin Solid Films", 第9巻、第317頁(1972年)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの[M. Hartwell and C.G. Fonstad, "IEEE Trans. ED Conf.", 519(1975年)]、カーボン薄膜によるもの[荒木久他:「真空、第26巻、第1号、22頁(1983年)」等が報告されている。

【0007】 これら表面伝導型電子放出素子の典型的な素子構成を図1に示す。同図において、1は絶縁性基板、5と6は素子電極、4は電子放出部を含む薄膜、3は電子放出部である。

【0008】 本発明における電子放出部を含む薄膜4のうち電子放出部3としては粒径が数十μの導電性粒子からなり、3以外の電子放出部を含む薄膜4は微粒子膜からなる。なお、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互に隣接、あるいは重なり合った状態(島状も含む)の膜をさす。

【0009】 これとは別に電子放出部を含む薄膜4は、導電性微粒子が分散されたカーボン薄膜等の場合がある。前記フォーミング処理を施した表面伝導型電子放出素子は、上述電子放出部を含む薄膜4に電圧を印加

し、素子表面に電流を流すことにより、上述電子放出部3より電子を放出せしめるものである。

【0010】電子放出部を含む薄膜4の具体例を挙げると、Pd、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物、HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、LaB<sub>6</sub>、CeB<sub>6</sub>、YB<sub>6</sub>、GdB<sub>6</sub>等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、カーボン、Ag Mg、NiCu、Pb、Sn等である。

【0011】そして電子放出部を含む薄膜4は真空蒸着法、スパッタ法、化学的気相堆積法、分散塗布法、ディッピング法、スピナーフ法によって形成される。

【0012】電子放出部3を有する電子放出素子の製造方法としては様々な方法が考えられるが、その一例を図15に示す。同図において、2は電子放出部形成用薄膜で、例えば微粒子膜が挙げられる。

【0013】以下、順を追って製造方法の説明を図14および図15に基づいて説明する。

1) 絶縁性基板1を洗剤、純水および有機溶剤により十分に洗浄後、真空蒸着技術、フォトリソグラフィー技術により該絶縁性基板1の面上に素子電極5、6を形成する(図15(a))。素子電極の材料としては導電性を有するものであればどのようなものであっても構わないが、例えばニッケル金屬が挙げられ、素子電極間隔L1は2μm、素子電極長さW1は3000μm、素子電極5、6の膜厚dは1000Åである。

【0014】2) 絶縁性基板1上に設けられた素子電極5と素子電極6との間に、素子電極5と6を形成した絶縁性基板上に有機金属溶液を塗布して放置することにより、有機金属薄膜を形成する。なお、有機金属溶液とは、前記Pd、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属を主元素とする有機金属化合物の溶液である。

【0015】この後、有機金属薄膜を加熱焼成処理し、リフトオフ、エッチング等によりバーナーミングし、電子放出部形成用薄膜2を形成する(図15(b))。

【0016】3) 続いて、フォーミングと呼ばれる通電処理を素子電極5、6間に電圧を不図示の電源により印加すると、電子放出部形成用薄膜2の部位に構造の変化した電子放出部3が形成される(図15(c))。

【0017】この通電処理により電子放出部形成用薄膜2を局所的に破壊、形状もしくは変質せしめ、構造の変化した部位を電子放出部3と呼ぶ。先に説明したように、電子放出部3は金属微粒子で構成されていることを本願い人は観察している。

【0018】

【發明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の様な従来の表面伝導型電子放出素子の製造方法では、電

子放出材料の原料に使用している有機金属化合物には、次のような問題点があった。

(1) 有機金属化合物が焼成時に一部蒸発、昇華してしまって、焼成後に得られる金属酸化物薄膜の膜厚が、フォーミング処理を行なうために必要な電気伝導度を有する程厚くならない。そこで従来法では、有機金属化合物の塗布→焼成の工程を多数回(2~3回)行って膜厚を厚くしていた。

【0019】(2) 有機金属化合物の成膜(有機金属化合物の塗布→放置)の際、結晶化(凝集)してしまうため、焼成後に得られる金属酸化物薄膜の膜厚が不均一になる。その影響で、一定の電子放出特性を有する素子が安定して得られたなかった。

【0020】本発明は、上記問題点を鑑みて検討した結果、電子放出素子の製造方法において、電子放出材料の原料である従来の有機金属化合物の代わりに、有機金属化合物を高分子量化した有機金属化合物高分子を用いることによって上記の問題点を解決するものであり、有機金属化合物高分子からなる電子放出材料の昇華蒸発を防ぎ、また有機金属の結晶化(凝集)を防いで、錯体溶液の塗布→焼成の行程を1回にしてもフォーミング処理を行うために必要な電気伝導度を有する膜厚が得られ、さらに一定の電子放出特性を有する素子を安定して得ることができる電子放出素子の製造方法およびその電子放出素子を用いた画像形成装置の製造方法を提供すること目的とするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、対向する電極間に電子放出部を有する表面伝導型電子放出素子の製造方法において、前記電極間に電子放出材料を含む有機金属化合物高分子を成膜した後、加熱焼成して電子放出部を形成することを特徴とする電子放出素子の製造方法である。

【0022】また、本発明は、電子放出素子と画像形成部材とを内部に有する外囲器と、前記電子放出素子から放出される電子線の前記画像形成部材への照射を情報信号に応じて制御する駆動手段とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が上記の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の電子放出素子の製造方法においては、電子放出材料の原料である従来の有機金属化合物の代わりに、有機金属化合物を高分子量化した有機金属化合物高分子を用いること特徴を有する。該有機金属化合物高分子を用いることにより、(1)電子放出材料の高分子量化による分子間力の増大によって、有機金属化合物高分子の昇華蒸発を防ぎ、(2)電子放出材料の高分子量化による非晶質化によって、有機金属の結晶化(凝集)を防ぐ作用がある。

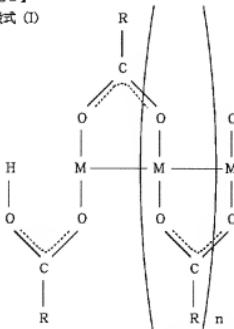
【0024】そのために、本発明の電子放出素子の製造方法では、電極間に塗布する電子放出材料溶液の塗布→焼成の行程を1回にしてもフォーミング処理を行うために必要な電気伝導度を有する膜厚が得られ、さらに一定の電子放出特性を有する素子を安定して得ることができる。

【0025】本発明において用いられる有機金属化合物高分子は、下記の一般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体が好ましい。

【0026】

【化2】

一般式(1)



【0027】(式中、Mは白金族元素の金属、Rはアルキル基またはアリール基、nは整数で、好ましくは0～5を示す。)

【0028】上記一般式(1)で示される酢酸金属塩の高分子量体において、Mは白金族元素の金属が用いられるが、それ等の中でPt、Pdが好ましい。また、上記有機金属化合物高分子は、不飽和結合を有する有機金属化合物を重合反応させて製造することができる。

【0029】次に、有機金属化合物高分子の製造方法の一実施態様を示す。白金族元素の金属塩と酢酸と硝酸の混合物を硝酸のすべてが消費されるまで還流する(約17時間)。未反応パラジウムを濾過して除き、減圧下で酢酸を留去して残渣をジクロロメタンへキサンより再結晶すれば酢酸金属化合物が得られる。

【0030】得られた酢酸金属化合物をエステル、ケトン系等の有機溶媒に分散させ、この分散溶液中に酢酸金属化合物の2倍のモル当量のアルキルアミンまたはジアルキルアミンを加えることによって、酢酸金属-ビス(アルキルアミン)または酢酸金属-ビス(ジアルキルアミン)の溶液を得ることができる。この溶液を乾固する(溶媒を蒸発させる)ことによって、金属化合物を単離することができる。

【0031】単離した金属化合物を120～180℃で

加熱し、溶融状態になってから5分間程度加熱保持することによって、一般式(1)に示すような構造の新規な金属化合物が得られる。

【0032】本発明における一般式(1)に示す構造の新規な金属化合物は、構造的には主鎖に金属を有する一次元の金属化合物高分子と言うことができ、興味深い電子物性や電気特性を有している可能性が高い。この新規な金属化合物を原料とする電子材料は、実施例では新規な一般式(1)に示す金属化合物高分子を更に溶かし大気中で塗布して焼成後、電子放出素子として応用した例を示したが、これらの使用例のみならず、従来の材料にはなかったような電気特性を有する可能性がある。

【0033】

【実施例】以下に参考例および実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0034】参考例1

酢酸、硝酸、パラジウム黒の混合物を硝酸のすべてが消費されるまで還流する(約17時間)。未反応パラジウムを濾過して除き、減圧下で酢酸を留去し残渣をジクロロ

メタンへキサンより再結晶すれば赤色微結晶(Pd(OAc)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>・H<sub>2</sub>O(酢酸パラジウム)が得られる。

【0035】得られた酢酸パラジウムを酢酸ブチル中に分散させ、この分散溶液中に酢酸パラジウムの2倍のモル当量のジプロピルアミンを加えることによって、酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)の酢酸ブチル溶液を得ることができる。この溶液を乾固する(酢酸ブチルを蒸発させる)することによって、酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)を単離することができる。

【0036】単離した酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)を150℃で加熱する(溶融状態になってから5分間加熱保持する)ことによって、一般式(1)に示すような構造のパラジウム化合物を得ることができる。

【0037】得られたパラジウム化合物の構造解析は以下の分析によって行った。

(1) 赤外吸収スペクトル測定

図3に得られたパラジウム化合物の赤外吸収スペクトルと、図4に参照試料とした酢酸パラジウムの赤外吸収スペクトルを示した。図3により、得られたパラジウム化合物は酢酸パラジウムと類似した構造を有していることがわかる。また、得られたパラジウム化合物のカルボニル基(C=O)と帰属できる付近の吸収ピークは1558cm<sup>-1</sup>と、酢酸パラジウムの1604cm<sup>-1</sup>よりも50cm<sup>-1</sup>低波数シフトしている。これは、カルボニル基のC=O結合に関与している電子の密度が低くなっていることを示し、カルボニル基の酸素原子にパラジウムが結合している可能性を示唆するものである。

【0038】(2) 核磁気共鳴スペクトル測定( <sup>1</sup>H-NMRスペクトル測定)

図5に得られたパラジウム化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと、図6に参照試料とした酢酸パラジウムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示した。得られたスペクトルは、いずれも基準物質のTMS、溶媒のCHCl<sub>3</sub>を除くと検出されているピークは1本しかないものとなっている。

【0039】図5より、得られたパラジウム化合物は酢酸パラジウムと類似した構造を有していることがわかる。また、得られたパラジウム化合物のメチル基(CH<sub>3</sub>)に帰属できるピークが1.55 ppmと、酢酸パラジウムの1.95 ppmと比較すると、0.4 ppm高磁場シフトしている。これは、メチル基と結合している炭素の電子密度が高くなっていることを示し、酢酸パラジウム中の有機分子にさらにパラジウムが結合しているような構造を有している可能性を示唆するものである。

【0040】(3) 可視-近赤外吸収スペクトル測定図7に、得られたパラジウム化合物の可視-近赤外吸収スペクトルと、図8に150°Cで加熱する前の酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)の可視-近赤外吸収スペクトルを示した。

【0041】図7より、得られたパラジウム化合物は、測定波長領域に吸収帯を有しており分子中の電荷が非極在化していることがわかる。このことは、有機分子中のパラジウムと結合しているO-C-O部の平面性が高く、パラジウムの電荷がO-C-Oの結合を介して非極在化している可能性が高いことを示唆するものである。また、その骨格構造からパラジウム-パラジウム間に結合が存在している可能性が高い。

【0042】(4) X線回折パターン測定図9に、得られたパラジウム化合物のX線回折パターンと、図10に150°Cで加熱する前の酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)のX線回折パターン、それに図11に参照試料とした酢酸パラジウムのX線回折パターンを示した。

【0043】図9より、回折ピークの強度比は異なるものの回折ピークの位置は記載した3種類の化合物間にほとんど差が見られないことから、得られたパラジウム化合物の構造は酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)、酢酸パラジウムと同様の構造を有していると推定される。

【0044】以上の分析結果から、結論として一般式(1)に示すような構造を有するパラジウム化合物が得られていると考えられる。

【0045】参考例2

参考例1における原料のパラジウム黒を白金黒に換えることによって、一般式(1)に示すような構造の白金化合物を得ることができる。得られた白金化合物の構造解析は、参考例1と同様の分析によって行った。

【0046】実施例1

図1は本発明の方法により製造された基本的な電子放出素子の構成を示す説明図である。

【0047】本実施例の電子放出素子として図1に示すタイプの電子放出素子を作成した。図1(a)は素子の平面図を、図1(b)はAA線断面図を示す。また、図1中、1は絶縁性基板、3は電子放出部を示す。なお、図中のL1は素子電極5と素子電極6の素子電極間隔、W1は素子電極の幅、dは素子電極の厚さ、W2は素子の幅を表している。

【0048】図2は本発明の電子放出素子の製造方法の一例を示す工程図である。図2を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。

【0049】①絶縁性基板1として石英基板を用い、これを有機溶剤により充分に洗浄後、該絶縁性基板1面上に、Niからなる素子電極5、6を形成した(図2(a))。この時、素子電極間隔L1は3μmとし、素子電極の幅W1を500μm、その厚さを1000Åとした。

【0050】②参考例1で得られた、一般式(1)に示すような構造を有する酢酸パラジウム高分子(式中、R=CH<sub>3</sub>、M=PdO)含有溶液(クロロホルム溶液)を塗布した後、300°Cで10分間の加熱処理をして、酸化パラジウム(PdO)微粒子(平均粒径:70Å)からなる微粒子膜を形成し、電子放出部形成用薄膜2とした(図2(b))。

【0051】ここで電子放出部形成用薄膜2は、その幅(素子の幅)Wを300μmとし、素子電極5と6のほぼ中央部に配置した。また、この電子放出部形成用薄膜2の膜厚は100Å、シート抵抗値は5×10<sup>4</sup>Ω/□であった。なお、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造として、微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣接、あるいは、重なり会った状態(島状も含む)の膜をさし、その粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径をいう。

【0052】③次に、図2(c)に示すように、素子電極5及び6の間に電圧を印加し、電子放出部形成用薄膜2を通電処理(フォーミング処理)することに電子放出部3を形成した。この方法により得られた電子放出部形成用薄膜2(フォーミング処理前)のシート抵抗値は5%のバラツキがあった。

【0053】実施例2

上記の実施例1の電子放出素子の作成方法において、②項の酢酸パラジウム高分子の代わりに、アクリル酸パラジウムを重合させて得られるポリアクリル酸パラジウム(重合度は2~数十)を用いた(溶媒はアルコール)。この方法により得られた電子放出部形成用薄膜2(フォーミング処理前)のシート抵抗値は5%のバラツキがあった。

【0054】比較例1

上記の実施例1の電子放出素子の作成方法において、②項の酢酸パラジウム高分子の代わりに、有機パラジウム

(奥野製薬(株)製、c c p - 4 2 3 0)を用いた(溶媒は酢酸ブチル)。この方法により得られた(錯体溶液の塗布→焼成の工程を2回繰り返した)電子放出部形成用薄膜2(フォーミング処理前)のシート抵抗値は10%のバラツキがあった。

#### 【0055】実施例3

画像形成装置を作製する実施例を図12、図13を用いて以下に説明する。実施例1と同様の製造方法で、土手が平坦化された電子放出素子を絶縁性基板41上にライントラップ2(フォーミング処理前)のシート抵抗値は10%のバラツキがあった。

【0056】更に、絶縁性基板41の5mm上方に、フェースプレート50(ガラス基板47の内面に蛍光膜48とメタルバック49が形成されて構成される)を支持枠51を介して配置し、フェースプレート50、支持枠51、リアプレート42の接合部にフリットガラスを塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で400℃ないし500℃で10分以上焼成することで封着した(図12参照)。

【0057】また、リアプレート42への絶縁性基板41の固定もフリットガラスを行った。図12において、44は電子放出部である。

【0058】本実施例では上述のごとく、フェースプレート50、支持枠51、リアプレート42で外囲器52を構成したが、リアプレート42は主に絶縁性基板41の強度を補強する目的で設けられたる、絶縁性基板41自体で充分な強度をもつ場合は、別体のリアプレート42は不要であり、絶縁性基板41に直接、支持枠51を封着し、フェースプレート50、支持枠51、絶縁性基板41に外囲器52を構成してもよい。

【0059】蛍光膜48は、モノクロームの場合は、蛍光体のみからなるが、カラーの蛍光膜の場合は蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリックスなどと呼ばれる黒色導体53と蛍光体54とで構成される(図13参照)。

【0060】ブラックストライプ、ブラックマトリックスが設けられる目的は、カラー表示の場合必要となる三色蛍光体の、各蛍光体54間の塗りわけ部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜48における外光反射によるコントラストの低下を抑制することである。本実施例では、蛍光体はストライプ形状を採用し、先にブラックストライプを形成し、その間隙部に各色蛍光体を塗布し蛍光膜48を作製した。ブラックストライプの材料として通常よく用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いるが、導伝性があり、光の透過および反射が少ない材料であればこれに限るものではない。

【0061】ガラス基板47に蛍光体を塗布する方法は、モノクロームの場合は沈殿法や印刷法が用いられる

が、カラーである本実施例では、スラリー法を用いた。カラーの場合にも印刷法を用いても同等の塗布膜が得られる。

【0062】また、蛍光膜48の内面側には通常メタルバック49が設けられる。メタルバックの目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート50側へ鏡面反射することにより、輝度を向上すること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用すること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージからの蛍光体の保護等である。

【0063】メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常フィルミングと呼ばれる)を行い、その後、A1を真空蒸着することで作製した。

【0064】フェースプレート50には、さらに蛍光膜48の導伝性を高めるために、蛍光膜48の外側に透明電極(不図示)が設けられる場合もあるが、本実施例ではメタルバックのみでも充分な導伝性が得られたので省略した。

【0065】前述の封着を行う際、カラーの場合は、各色蛍光体と電子放出素子とを対応させなくてはいけないため、充分な位置合わせを行った。

【0066】以上のようにして完成したガラス容器内の空気を排気管(不図示)を通じ、真空ポンプにて排気し、充分な真空度に達した後、容器外端子Dx1ないしDx nとDy1ないしDy nを通じ、素子電極43間に電圧を印加し、前述のフォーミングを行い、電子放出部44を形成し電子放出素子を作製した。

【0067】最後に約 $1 \times 10^{-7}$  torr程度の真空度で、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し、外囲器の封止を行った。

【0068】最後に封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行う。これは、封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱などの加熱法により、画像表示装置内の所定の位置(不図示)に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、真空度を維持するものである。

【0069】以上のように完成した本発明に係る画像形成装置において、各電子放出素子には、容器外端子Dx1ないしDx nとDy1ないしDy nを通じ、電圧を印加することにより、電子放出させ、放出された電子は変調電極46の電子通過孔45を通過した後、高圧端子Hvを通じ、メタルバック49あるいは透明電極(不図示)に印加された数kV以上の高圧により加速され、蛍光膜48に衝突し、励起・発光させる。その際、変調電極46に情報信号に応じた電圧を容器外端子G1ないしG nを通じ印加することにより、電子通過孔45を通過する電子ビームを制御し画像表示するものである。

【0070】本実施例では、絶縁層であるS10。(不

図示)を介し、絶縁性基板41の1.0μm上方に50μm径の電子通過孔45を有する変調電極46を配置することで、加速電圧として6kV印加したとき、電子ビームのオンとオフは50V以内の変調電圧で制御できた。

【0071】以上述べた構成は、画像表示装置を作製する上で必要な概略構成であり、例えば、各部材の材料など、詳細な部分は上述内容に限られるものではなく、画像表示装置の用途に適するよう適宜選択する。

【0072】また、本実施例では、本発明の電子放出素子を画像表示装置に適用するのに変調電極を用いた画像表示装置を示したが、本発明の電子放出素子からの電子を蛍光体に衝突させる構成であれば、どのような装置でもよい。また、本発明の電子放出素子は、この他に、電子線(EB)描画装置、記録装置に適用することが可能である。

#### 【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電子放出素子の製造方法において、電子放出材料の原料として有機金属化合物高分子を用いることにより、錯体溶液の喰布→焼成の工程を1回にしてもフォーミング処理を行うために必要な電気伝導度を有する膜厚が得られ、さらに一定の電子放出特性を有する素子を安定して得ができる効果がある。

【0074】以上のことにより、製造工程が簡素化され不良率も低減するため、電子放出素子の製造コストを下げることができる。また、本発明の画像形成装置の製造方法によれば、一定の電子放出特性を有する均一性の高い電子放出素子を電子源として用いることにより、良好な画像が得られる画像形成装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法により製造された基本的な電子放出素子の構成を示す説明図である。

【図2】本発明の電子放出素子の製造方法の一例を示す工程図である。

【図3】参考例1で得られたパラジウム化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図4】図3の参照試料とした酢酸パラジウムの赤外吸収スペクトルである。

【図5】参考例1で得られたパラジウム化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図6】図5の参照試料とした酢酸パラジウムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

NMRスペクトルである。

【図7】参考例1で得られたパラジウム化合物の可視一近赤外吸収スペクトルである。

【図8】150°Cで加熱する前の酢酸パラジウムビス(ジプロピルアミン)の可視一近赤外吸収スペクトルである。

【図9】参考例1で得られたパラジウム化合物のX線回折パターンを示す図である。

【図10】150°Cで加熱する前の酢酸パラジウムビス(ジプロピルアミン)のX線回折パターンを示す図である。

【図11】図9の参照試料とした酢酸パラジウムのX線回折パターンを示す図である。

【図12】本発明の画像表示装置の一例を示す構成図である。

【図13】蛍光膜の黒色導伝材のパターンを示す説明図である。

【図14】従来の電子放出素子の素子構成を示す説明図である。

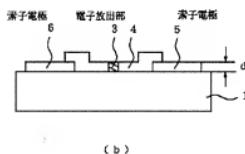
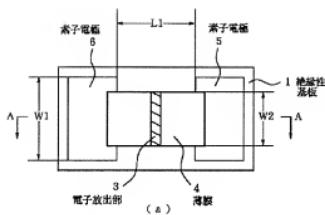
20 【図15】従来の電子放出素子の製造方法を示す工程図である。

#### 【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 2 電子放出部形成用薄膜
- 3 電子放出部
- 4 薄膜
- 5, 6 素子電極
- 41 絶縁性基板
- 42 リアプレート

30 43 素子電極  
44 電子放出部  
45 電子通過孔  
46 変調電極  
47 ガラス基板  
48 蛍光膜  
49 メタルパック  
50 フェースプレート  
51 支持棒  
52 外囲器  
40 53 黒色導伝材  
54 蛍光体

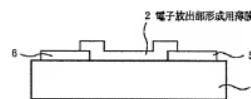
【図1】



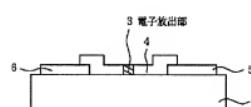
【図2】



(a)

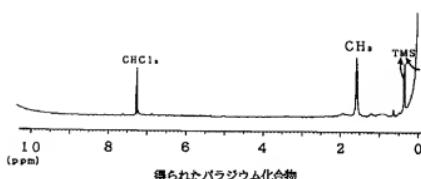


(b)

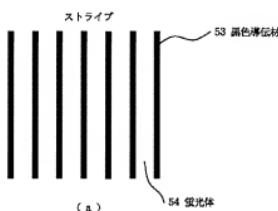


(c)

【図5】

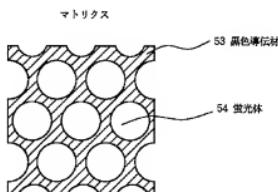
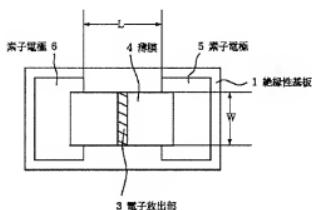


【図13】



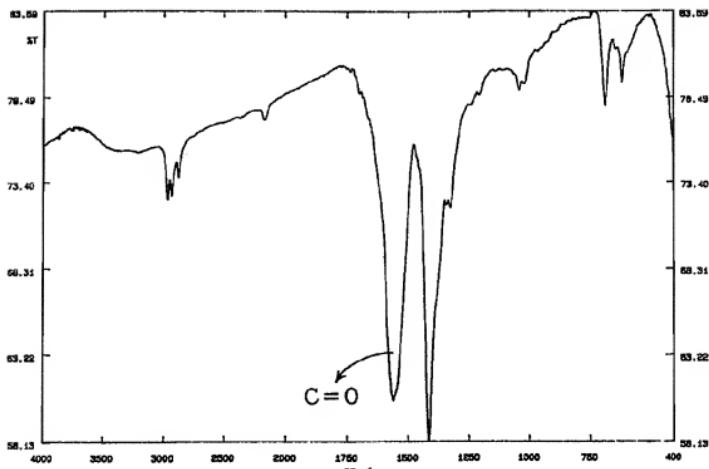
(a)

【図14】



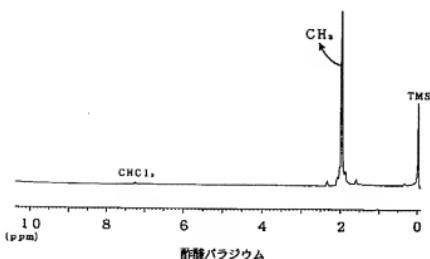
(b)

【図3】

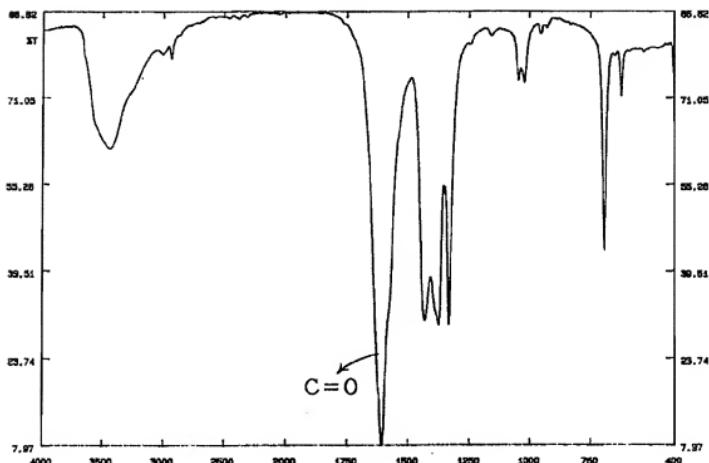


得られたパラジウム化合物

【図6】

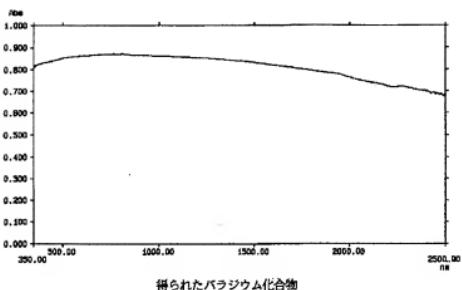


【図4】

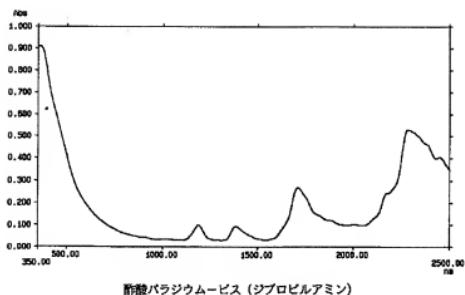


酢酸バラジウム

【図7】

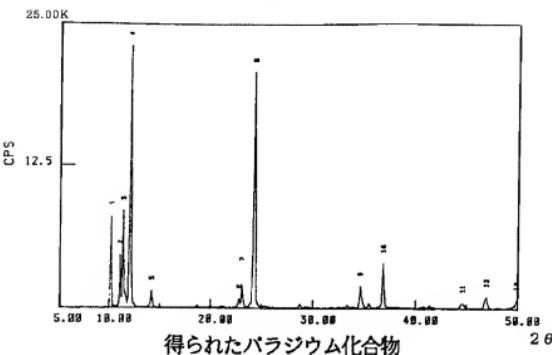


【図8】



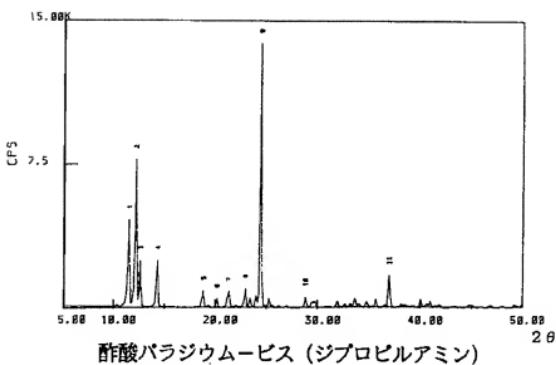
酢酸パラジウム-ビス(ジプロピルアミン)

【図9】



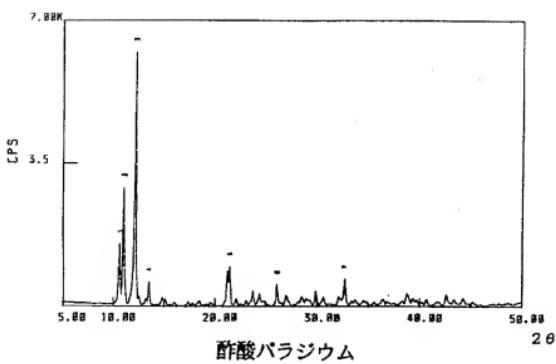
得られたパラジウム化合物

【図10】



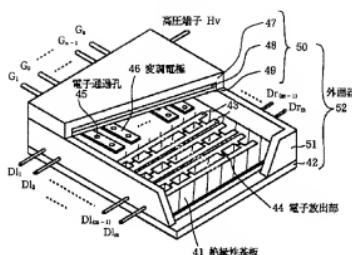
酢酸パラジウム-ビス(ジプロビルアミン)

【図11】



酢酸パラジウム

【⊗ 1 2】



- 42 リアプレート
- 43 素子電板
- 47 ガラス基板
- 48 放光膜
- 49 メタルパック
- 50 フェースプレート
- 51 支持棒

【图15】

